

CH₄与N₂流量比对Ti(C, N)涂层性能的影响^①

马柳莺 刘华俭

(中南工业大学材料系, 长沙 410083)

卞正恒 刘国纯

(株洲硬质合金厂, 株洲 412000)

摘 要

采用物理化学气相沉积(PCVD)技术,在硬质合金上涂复Ti(C_xN_{1-x})膜(0 < x < 1),测定了涂层厚度、显微硬度、粘结强度与反应气体中CH₄/N₂比值的关系。在本实验条件下,当CH₄/N₂=1:1时,涂层具有最佳综合性能和最大沉积速率。采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及X射线光电子谱(XPS)技术,分析了涂层微观组织、表面形貌、化学成分及涂层/基体界面区微观形貌。在此基础上,就CH₄/N₂值、微观结构及性能间的关系进行了讨论。

关键词: 物理化学气相沉积 气体流量比 硬度 粘结强度 沉积速率

目前,硬质合金涂层种类繁多,如TiC、TiN、Ti(C, N)、氧化物及硼化物等,但以TiC、TiN和Ti(C, N)居多。其中,Ti(C, N)涂层硬度高,与基体热膨胀匹配良好,晶格错配小,因此膜/基结合强度较高,已成为近年来开发和应用的硬质涂层体系之一。为了进一步提高Ti(C, N)涂层的使用性能,在工艺参数、微观结构和成分及宏观力学性能的关系方面有待进行系统研究。本文介绍了反应气体中,CH₄与N₂流量比(CH₄/N₂)对Ti(C, N)涂层性能的影响;根据XRD、SEM及XPS实验结果,就CH₄/N₂值、微观结构及性能间的关系进行了讨论;并对Ti(C, N)结构的X射线分析方法进行了阐述。

1 实验方法

1.1 试样制备

WC-Co-TiC系硬质合金刀片,经磨光清洗后置于沉积炉内作衬底;将N₂、H₂、TiCl₄和CH₄以一定比例通入沉积炉。采用PCVD技术,在560℃左右、40~60min时间内,分别以1:

3、1:2、1:1和2:1四种CH₄/N₂值,在衬底上沉积Ti(C_xN_{1-x})膜(0 < x < 1)。

1.2 涂层力学性能测定

采用轻负荷维氏硬度计,测定涂层显微硬度;采用划痕仪,根据涂层破裂的临界载荷大小,评价涂层粘结强度^[1]。

1.3 微观结构分析

采用XRD技术确定Ti(C_xN_{1-x})涂层物相组成、择优取向及晶格参数;采用SEM技术观察涂层表面形貌、涂层/基体界面区结构、断口特征及几个主要元素在界面区的互扩散;采用高灵敏度表面分析技术X射线光电子谱仪(XPS),分析表面化学成分及主体元素Ti的化学状态,并探讨涂层外表物相组成。

2 结果及讨论

2.1 力学性能

Ti(C_xN_{1-x})涂层厚度及力学性能测量结果如图1所示。由图可见:硬度随CH₄/N₂比值的增加而单调上升;粘结强度则呈“S”形变化;涂层厚度,即沉积速率随CH₄/N₂的增加而增

^① 收稿日期:1993年8月16日

大, 当 $\text{CH}_4/\text{N}_2 \approx 1:1$ 时, 达最大值, 然后下降。所以, 在本研究条件下, CH_4/N_2 接近 1:1 时, 可获最佳综合性能和最大沉积速率。实验证明: PCVD 涂层在一定厚度内, 显微硬度随厚度增加而增加^[2]。当 CH_4/N_2 超过 1:1 后, 因沉积速率下降, 厚度减小, 但硬度仍然上升, 说明除厚度外, 还有更为复杂的因素影响其硬度值。

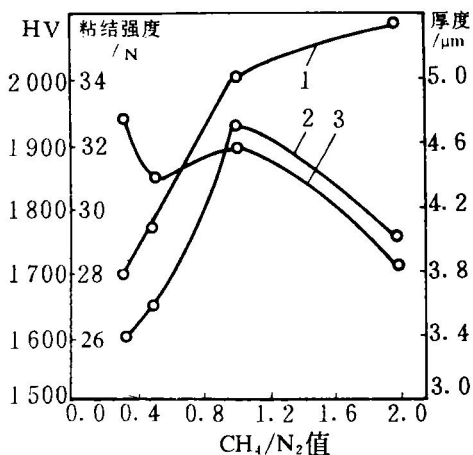


图 1 CH_4 与 N_2 流量比对涂层厚度及性能的影响

1—显微硬度; 2—厚度; 3—粘结强度

2.2 XRD 结果分析

XRD 图谱如图 2 所示。在利用 XRD 数据分析 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 结构或择优取向时, 须扣除基体的贡献, 并克服 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 无标准衍射数据供对比分析的困难。如果注意到 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 与 TiC 及 TiN 两晶体的联系和相似性, 即可解决上述矛盾。

上述三晶体均属 NaCl 型面心立方结构, 它们的 XRD 花样具有相同的系统消光规律。 TiC 及 TiN 有严格的化学配比, 因而具有确定的晶格参数。 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 相当于 N 原子部分取代了 TiC 中的 C 原子; 晶格参数取决于 x 值, 并近似遵循 Vegard 定律。 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 晶格参数始终处于 TiN 与 TiC 之间, 且同指数衍射峰出现次序是: $\theta_{\text{TiC}} < \theta_{\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})} < \theta_{\text{TiN}}$, 三者紧密相连 (图 3)。在元素周期表中, C 与 N 为近邻元素, 原子散射能力极相近, 所以, TiC 与 TiN 的

PDF 卡片上数据相似; 而且, $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 的强度应处于二者之间 (表 1)。

表 1 及图 2 表明, 在四种不同的 CH_4/N_2 流量比下, $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 均具有 $\{220\}$ 及 $\{311\}$ 织构。随着 CH_4/N_2 的增加, 这类织构似呈减弱趋势。 $\{220\}$ 与 $\{311\}$ 均为非密排面, 这类织构越弱, 越有利于保持 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 涂层的高硬度, 这可能是图 1 中硬度随 CH_4/N_2 值增加而上升的重要原因。

表 1 中 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 点阵参数随 CH_4/N_2 的变化亦可表示成图 4(a), 它反映了 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 中 C/N 的变化。 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 是 C/N (即 x) 可变的 TiN-TiC 系单相固溶体。鉴于点阵参数 a 与 x 关系遵循 Vegard 定律, 可根据 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 的 a

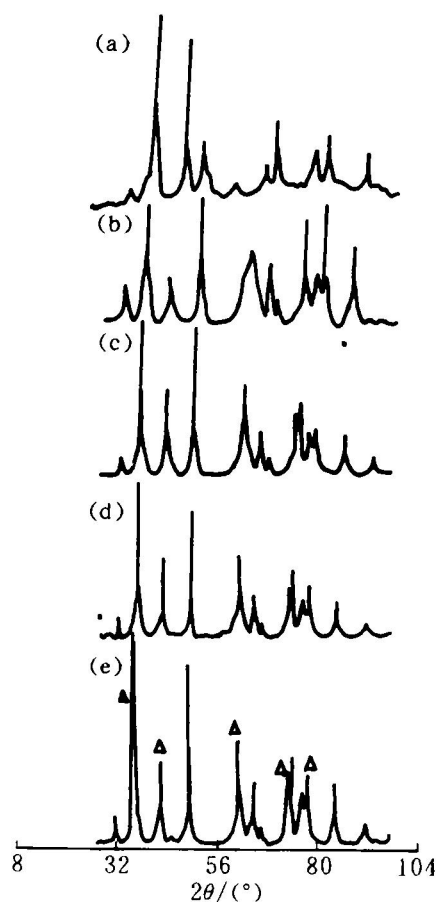


图 2 XRD 花样

△— $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 独立衍射峰或与其它相的重迭峰;

(a)—基体; (b)— $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:3$; (c)— $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:2$;

(d)— $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:1$; (e)— $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 2:1$

表 1 TiN、TiC 的 PDF 数据及 Ti(C_xN_{1-x})衍射数据*

{HKL}	PDF 卡: $d - 1/l_1$		Ti(C _x N _{1-x})衍射数据: $d - 1/l_1$			
	TiN	TiC	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
111	2.447 ₅	2.518 ₀	/	2.5066 ₆₀	2.5091 ₁₀	2.5047 ₁₀
200	2.121 ₀₀	2.181 ₀₀	2.1513 ₁₀	2.1562 ₅₀	2.1583 ₈₅	2.1533 ₆₀
220	1.503 ₅	1.543 ₀	1.5191 ₁₀₀	1.5264 ₁₀₀	1.5268 ₁₀₀	1.5248 ₁₀₀
311	1.282 ₅	1.323 ₀	1.2909 ₁₀₀	1.3013 ₉₀	1.3021 ₆₀	1.3020 ₈₀
222	1.221 ₆	1.264 ₀	/	1.2417 ₄₀	1.2460 ₂₀	1.2339 ₆
点阵参数 /Å	4.2360	4.3660	4.2936	4.3177	4.3231	4.3047
择优取向	/	/	{220} 较强 {311} 强	{220} 较强 {311} 强	{220} 较强 {311} 较强	{220} 较强 {311} 较强

* 表中 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]分别表示 CH₄/N₂ 为 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1 和 2 : 1

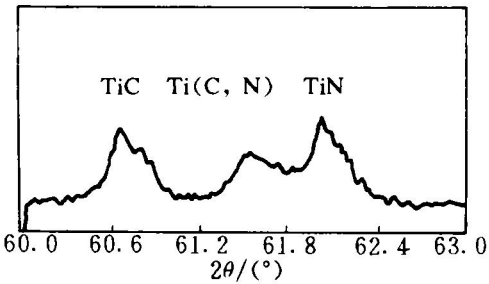


图 3 Ti₂₋₂₂合金涂层{220}衍射峰

值确定 x 值,如图 4(b)所示。

Ti(C_xN_{1-x})中的 C/N 随 CH₄/N₂ 增加而缓慢升高。当 CH₄/N₂=1 : 1 时, C/N 达到 2.13 的最大值;继续增加 CH₄ 与 N₂ 的比值, C/N 反而下降。因 C 原子直径较大, C/N 越高,晶格畸变越大,将产生较大的微观应力。根据应力与应变关系 $\sigma = E\varepsilon$, 应力大小还与弹性模量有关。当晶体中存在择优取向时,弹性模量大小由织构特征决定^[4]: 当 CH₄/N₂ 升高时,一方面, {220} 与 {311} 织构减弱,意味着任意方向上的弹性模量将随 CH₄/N₂ 值发生有规律的变化;另一方面,微应变却随 CH₄/N₂ 而发生如图 4 中点阵参数的复杂变化,这两个因素的综合效果将形成微应力与 CH₄/N₂ 间的复杂关系。而薄膜中的应力,将在基体中产生缺陷或间接地改变其它性质,引起晶须、空洞及堆积结构等,从而使薄膜粘结强度下降,应力越

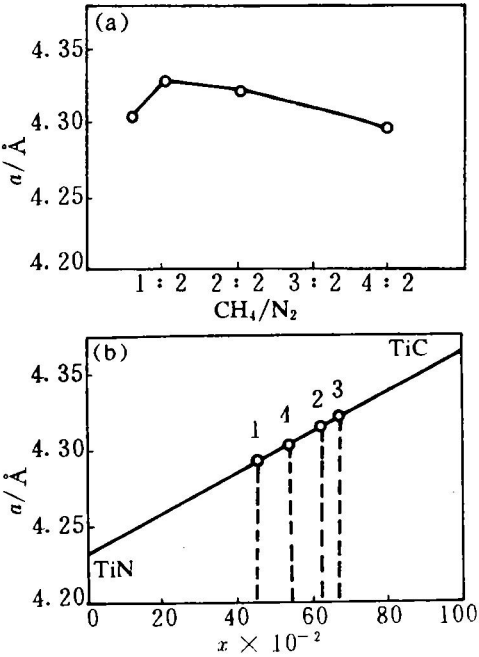


图 4 Ti(C_xN_{1-x})点阵参数 a

与 CH₄/N₂、 x (即 C/N)的关系

(a)一点阵参数与 CH₄/N₂ 关系

(b)— $a \sim x$ 的 Vegard 关系

1—CH₄/N₂=1 : 3; 2—CH₄/N₂=1 : 2;

3—CH₄/N₂=1 : 1; 4—CH₄/N₂=2 : 1

大, 粘结强度下降的可能性越大^[3, 4]。这是图 1 中粘结强度随 CH₄/N₂ 呈“S”形变化的一个重要原因。

2.3 SEM 结果分析

图5(a)~(c)是涂层表面SEM像。(a)涂层欠均匀,晶粒最小,图2(b)中 $\text{Ti}(\text{C,N}_{1-x})$ 的XRD峰明显加宽,亦反映了(a)涂层晶粒细小的特点。 CH_4/N_2 为1:2时,晶粒最大(图中未显示);随着 CH_4/N_2 增加,平均晶粒尺寸依次减小。所以,图1中硬度曲线单调上升。(a)涂层太薄,致密性较差; $\text{Ti}(\text{C,N}_{1-x})$ 中C原子含量最低,产生压应力较小,加上较强烈的{220}、{311}织构等原因,所以,虽然(a)涂层晶粒最小,但硬度却最低。

图6(a)~(c)为断口的SEM像,可见:涂层厚度均匀;柱晶特征明显;涂层/基体界面清晰。这后一特点预示了涂层较低的粘结强度;而柱晶特点则证实了XRD关于存在择优取向的分析结果。

2.4 XPS 结果分析

图7(a)是 $\text{CH}_4/\text{N}_2=1:2$ 试样表面的XPS谱,表示了表面化学元素特征及其相对含量。

其中,“ $\times 100\text{k}$ ”和“ $\times 300\text{k}$ ”均表示对应谱区灵敏度;元素符号旁“(A)”表示该元素的俄歇峰。由图可见,试样表面含Ti、C、N和O,且 $\text{C}/\text{N} \gg 1$;但经 Ar^+ 清洗5 min后, $\text{C}/\text{N} \rightarrow 1$,且C大大减少,说明只是外表C含量较高。采用高分辨XPS谱分析后发现: C_{1s} 峰位在283.5~283.6 eV处,有力地说明了表面绝大部分C原子是中性的^[5];而表面 O_{1s} 电子XPS峰在529.9 eV附近,即相对于 O_{1s} 电子标准谱峰产生了1 eV的负漂移,这是存在氧化物的一个证据。

图7(b)是涂层中 Ti_{2p} 电子高分辨XPS峰。由图可见: $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 峰发生了分裂; $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ 峰因本身强度较低而分裂不明显。根据文献[5],低能方的 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 峰(454.1~454.7 eV)对应于 $\text{Ti}(\text{C,N}_{1-x})$ 中的 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 电子;高能方的 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 电子能量峰(457.7 eV~458.1 eV)对应于 TiO_2 或 TiO_x ($1 < x < 2$)中的 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 电子。所以,涂层表面由 $\text{Ti}(\text{C,N}_{1-x})$ 、 TiO_x 及 TiO_2 组成。根据图

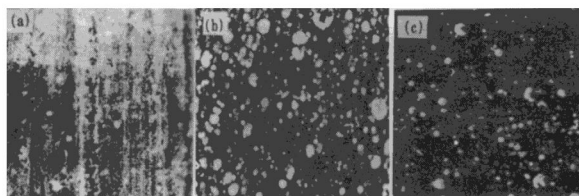


图5 涂层表面SEM像($\times 1000$)

(a) $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:3$; (b) $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:1$; (c) $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 2:1$

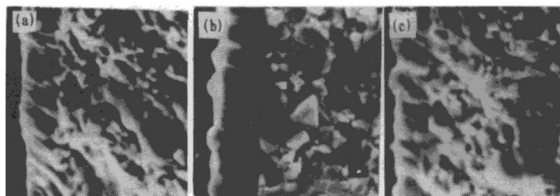


图6 断面SEM像($\times 3000$)

(a) $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:3$; (b) $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:1$; (c) $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 2:1$

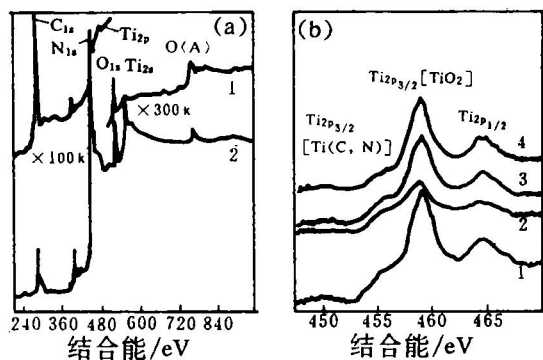


图7 涂层表面 XPS 分析

(a)—表面 XPS 全谱

1— Ar^+ 清洗 1 min; 2— Ar^+ 清洗 5 min;(b) Ti_{2p} 电子 XPS 峰 (Ar^+ 清洗表面 1 min)1— $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:3$; 2— $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:2$;3— $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:1$; 4— $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 2:1$

7(b)中两个 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 峰的强度(面积)关系,可认为: TiO_2 及 TiO_x 含量比 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 高得多。但鉴于 XRD 图谱中无 TiO_2 和 TiO_x 衍射峰,证明它们的含量至多亦未达到 XRD 的灵敏度。氧及氧化物只是处于表面极薄层,仅能为 XPS 这类高灵敏度的表面分析技术所测到;涂层外表高 O 和高 C 含量,主要应归结为涂层后,试样

在空气中的吸附。其它原因有待进一步研究。

3 结论

(1) 涂层表面吸附大量的 C 和 O。

(2) 涂层的主体是 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 相,其次是少量的 TiO_2 和 TiO_x 局限在涂层的外表。

(3) $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1:1$ 时,涂层具有最佳综合力学性能和最大的沉积速率。

(4) $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ 涂层均具有 $\{220\}$ 和 $\{311\}$ 织构,随着 CH_4/N_2 的升高,这种织构有减弱的趋势。

参考文献

- 1 Arai T. Thin Solid Films, 1987, 154: 387—401.
- 2 马柳莺等. 中国有色金属学报, 1993, 4: 58—63.
- 3 Yoneyama T. Thin Solid Films, 1990, 193/194: 1056—1064.
- 4 d'Heurle F M. Thin Solid Films, 1989, 171: 81—89.
- 5 Anon. Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy. Perkin-Elmer Physical Electronics Division, 1978.